

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yi Yeol LYU et al. Conf.:
Appl. No.: 10/649,823 Group: UNASSIGNED
Filed: August 28, 2003 Examiner: UNASSIGNED
FO: NOVEL GEMINI SURFACTANTS AND METHODS
DEC 01 2003 FOR PREPARING MESOPOROUS MATERIALS
PATENT & TRADEMARK OFFICE USING THE SAME



L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 1, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-------------------|
| KOREA | 10-2002-0051065 | August 28, 2002 |
| KOREA | 10-2002-0071571 | November 18, 2002 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By James T. Eller, #39,538
James T. Eller, Jr., #39,538

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

JTE/jmb
3811-0123P

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)

Docket No: 3811-0123P
Appl. No: 10/649,823
Filed: August 28, 2003
Inventor: Yi Yeol L'Il et al.
Burch, STEWART, KOLASCH
& Birch, LLP
703) 205-8000



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0051065
Application Number

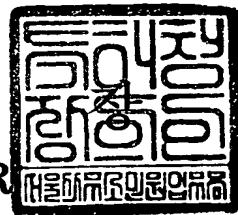
출 원 년 월 일 : 2002년 08월 28일
Date of Application AUG 28, 2002

출 원 인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 08 월 19 일

특 허 청
COMMISSIONER





1020020051065

출력 일자: 2003/8/21

【서지사항】

| | |
|------------|--|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【제출일자】 | 2002.08.28 |
| 【발명의 명칭】 | 새로운 제미니형 계면활성제 및 이를 이용한 메조포러스 물질의 제조방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | Novel Gemini Surfactants and Method for Preparing Mesoporous Materials Using the Same |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성전자 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-104271-3 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 김학제 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000041-0 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-033491-4 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 문혜정 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000192-1 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-033492-1 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 류이열 |
| 【성명의 영문표기】 | LYU, Yi Yeol |
| 【주민등록번호】 | 660415-1143119 |
| 【우편번호】 | 305-728 |
| 【주소】 | 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 110-304 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 장석 |
| 【성명의 영문표기】 | CHANG, Seok |
| 【주민등록번호】 | 570623-1000515 |
| 【우편번호】 | 305-728 |
| 【주소】 | 대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 107동 402호 |
| 【국적】 | KR |



1020020051065

출력 일자: 2003/8/21

【발명자】

【성명의 국문표기】 김지만
【성명의 영문표기】 KIM, Ji Man
【주민등록번호】 690822-1470616
【우편번호】 442-739
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을1단지 111동 102호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박재근
【성명의 영문표기】 PARK, Jae Geun
【주민등록번호】 600710-1037817
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103-1303
【국적】 KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 김학
제 (인) 대리인
문혜정 (인)

【수수료】

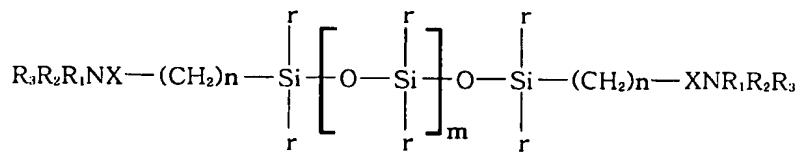
| | | | | |
|----------|-------------------|---|--------|---|
| 【기본출원료】 | 20 | 면 | 29,000 | 원 |
| 【가산출원료】 | 13 | 면 | 13,000 | 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 | 건 | 0 | 원 |
| 【심사청구료】 | 0 | 항 | 0 | 원 |
| 【합계】 | 42,000 | | | 원 |
| 【첨부서류】 | 1. 요약서·명세서(도면)_1통 | | | |

【요약서】

【요약】

본 발명은 새로운 제미니형 계면활성제 및 이를 이용한 메조포러스 물질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 제미니형 계면활성제 및 이를 구조 유도체로 이용한 메조포러스 물질의 제조방법에 관한 것이며, 본 발명에 의하여 10 nm 이하의 기공들이 규칙적으로 배열된 메조포러스 물질을 제공할 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X 는 할로겐 원자이고, r 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시이며, n 은 1~12의 정수이고, m 은 0~10의 정수이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

메조포러스(mesophorous), 제미니형 계면활성제, 구조 유도체, 기공

【명세서】**【발명의 명칭】**

새로운 제미니형 계면활성제 및 이를 이용한 메조포러스 물질의 제조방법 {Novel Gemini Surfactants and Method for Preparing Mesoporous Materials Using the Same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 2에서 제조된 메조포러스 물질에 대한 X-선 회절 스펙트럼;

도 2는 실시예 2에서 제조된 메조포러스 물질에 대하여 액체 질소 온도에서 구한 질소의 흡착-탈착 등온선(adsorption-desorption isotherm);

도 3은 도 2에서 나타난 질소의 흡착 등온선으로부터 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 구한 기공크기 분포곡선(pore size distribution curve);

도 4는 실시예 2에서 제조된 메조포러스 물질에 대한 TEM(Transmission Electron Microscopy) 사진;

도 5는 실시예 3에서 제조된 메조포러스 물질에 대한 X-선 회절 스펙트럼;

도 6는 실시예 3에서 제조된 메조포러스 물질에 대하여 액체 질소 온도에서 구한 질소의 흡착-탈착 등온선;

도 7은 도 6에서 나타난 질소의 흡착 등온선으로부터 BJH 방법으로 구한 기공크기 분포곡선;

도 8은 실시예 4에서 제조된 메조포러스 물질에 대한 X-선 회절 스펙트럼;

도 9는 도 8의 X-선 회절 스펙트럼으로부터 구한 각각의 메조포러스 실리카 물질들에 대한 격자상수 a 의 값을 계면활성제의 긴 사슬에 있는 탄소수 n 으로 표시한 스펙트럼; 및

도 10은 실시예 5에서 제조된 나노포러스 박막 시료들의 X-선 회절 스펙트럼이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<11> 본 발명은 새로운 계면활성제 및 이를 이용한 메조포러스 물질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실록산기가 포함된 새로운 제미니형 계면활성제 (gemini surfactant) 및 이를 구조 유도체(structure-directing agent)로 이용하여 10 nm 이하의 기공이 규칙적으로 배열된 메조포러스(mesoporous) 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<12> 1991년도에 모빌(Mobil)사의 연구진에 의하여 구조유도체로 이온성 계면활성제 (ionic surfactants)를 이용하여 M41S 군(M41S family)이라고 명명된 새로운 형태의 메조포러스 분자체(mesoporous molecular sieve) 물질들이 제조되어 미합중국 특허 제5,057,296호 및 제5,102,643호 등에 발표된 이래로 이러한 메조포러스 분자체 물질에 대한 연구가 현재 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 메조포러스 물질은 기존의 제올라이트나 AlPO 계통의 물질과 같이 기공의 크기가 1.5 nm 이하인 미

세기공성(microporous) 물질과는 달리 그 기공의 크기를 중형기공(mesopore)의 범위(2~50 nm)로 확장시킴으로써 그 동안 분자체 물질의 응용에 있어서 제한이 되어왔던, 예를 들면 미세기공성 물질의 기공 크기보다 큰 크기를 갖는 분자들의 흡착 및 분리, 촉매전환 반응 등에 대한 분자체 물질의 응용이 가능하게 되었다. 모빌사에서 발표한 M41S 군에는 일차원의 메조포러스 기공이 벌집과 같은 육방 배열(hexagonal array)을 이루고 있는 MCM-41 물질과 메조포러스 기공이 1a3d의 입방구조(cubic structure)의 배열로 연결되어 있는 MCM-48 물질이 있다. 미합중국 특허 제6,027,706호, 제6,054,111호 및 1998년 Science지, volume 279, page 548에서는 중성계열의 계면활성제(nonionic surfactants)인 양친성 블럭 공중합체(amphiphilic block copolymers)를 이용하여 메조포러스 물질 제조에 관한 것을 명시하였다. 1995년 Science지, volume 8, page 1324 및 1996년 Chemistry of Materials지, volume 8, page 1147에서는 제미니형 계면활성제(gemini surfactants)를 사용한 메조포러스 물질의 제조가 발표되었다. 이러한 규칙적인 기공을 가지는 메조포러스 물질은 표면적이 매우 큼으로 원자나 분자의 흡착특성이 우수하고, 기공의 크기가 일정함으로써 분자를 거르는 체, 즉 분자체(molecular sieve) 등으로 응용할 수 있을 뿐 아니라 전도성 재료, 광 디스플레이 재료, 화학센서, 정밀화학 및 생체촉매(bio-catalysis), 새로운 기계적, 열적 성질의 절연체 및 패키징 재료로의 응용 등 많은 응용분야가 기대된다.

<13> 메조포러스 물질의 설계 및 합성에 있어서 가장 중요한 요인 중의 하나는 구조유도체의 설계이며, 본 발명에서는 실록산기를 함유한 새로운 형태의 제미니형

계면활성제를 제조하여 이용하고자 한다. 기존에 메조포러스 물질을 제조하는데 주로 사용되는 계면활성제는 하나의 소수성기와 친수성기를 갖는 일반적인 형태의 계면활성제였는데 비해 본 발명에서 추구하고자 하는 계면활성제는 친수성 부분에 두 개 또는 세 개의 이온성 부분을 갖고 여러 개의 소수성 알킬 사슬을 갖는 제미니형 계면활성제로 특히 이온성 부분 중간에 실록산기를 함유시킨 형태이다.

<14> 제미니형 계면활성제는 그 구조적인 특성으로 인해 매우 낮은 임계미셀농도 (critical micellar concentration)와 높은 표면장력 저하능, 우수한 기포력 및 유화력, 물에 대한 양호한 용해성과 내경수성 등 우수한 계면 물성을 나타내기 때문에 차세대 계면활성제로 인식되고 있는 물질로, 분자의 특성상 분자내 소수작용에 의하여 미셀 형성에 있어서 기존의 계면활성제보다 획기적인 특성을 갖는다. 전술한 바와 같이 제미니형 계면활성제는 1995년에 처음 메조포러스 물질의 제조에 구조유도체로 사용되어 다양한 구조의 메조포러스 물질들을 제조할 수 있다고 보고되었다. 그러나 그 이후에는 이에 대한 연구가 활발히 진행되지 못하고 있는데 이는 제미니형 계면활성제는 그 제조가 기존의 계면활성제에 비하여 용이하지 못한데 비해, 이를 구조 유도체로 사용하였을 때 얻어지는 메조포러스 물질의 물리적 특성이 기존의 메조포러스 물질과 유사한 정도이기 때문이다. 따라서 원하는 메조포러스 물질의 물리적 특성(특히 소수성 표면 특성 및 기공크기)을 부여하기 위해서는 제미니형 계면활성제의 설계 및 제조가 필요하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

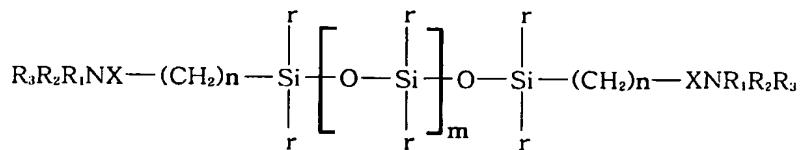
<15> 즉, 본 발명의 목적은 구조유도체로서 실록산 부분(siloxane mioety)이 포함된, 새로운 제미니형 계면활성제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<16> 본 발명의 다른 목적은 상기 새로운 제미니형 계면활성제를 이용하여 10 nm 이하의 기공이 분포된 메조포러스(mesoporous) 물질을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<17> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 제미니형 계면활성제에 관한 것이다.

<18> [화학식 1]

<19>

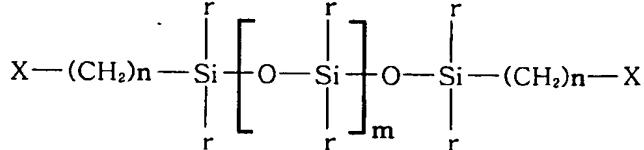


<20> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X는 할로겐 원자이고, r은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시이며, n은 1~12의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

<21> 본 발명의 다른 측면은 하기 화학식 2로 표시되는 물질 및 하기 화학식 3로 표시되는 물질을 물비 1:1~5로 혼합한 후, 용매로서 에탄올, 아세토니트릴 또는 톨루엔을 사용하여 반응온도 30~120°C에서 1~100시간 반응시켜 제미니형 계면활성제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<22> [화학식 2]

<23>



<24> 상기 식에서 X는 할로겐 원자이고, r은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, n은 1~12의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

<25> [화학식 3]

<26> $R_3R_2R_1N$

<27> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이다.

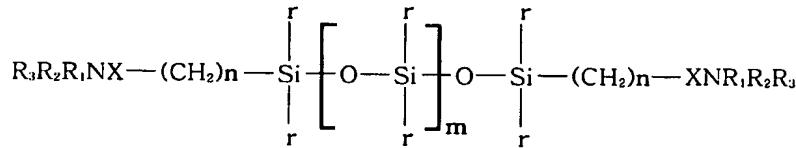
<28> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 계면활성제를 구조유도체(structure-directing agent)로 사용하여 메조포러스 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<29> 이하에서 본 발명을 하기 실시예와 첨부된 도면을 참조하여 보다 구체적으로 설명 한다.

<30> 본 발명에서는 메조포러스 물질을 제조하기 위해서 구조유도체로서 실록산 부분 (siloxane mioety)이 포함된, 하기의 화학식 1로 표시되는 제미니형 계면활성제를 제공 한다.

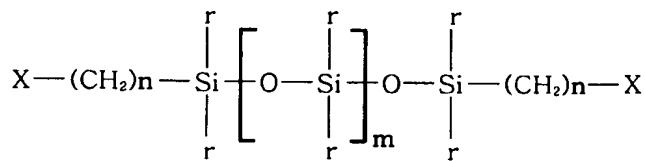
【화학식 1】



<32> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X 는 할로겐 원자이고, r 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시이며, n 은 1~12의 정수이고, m 은 0~10의 정수이다.

<33> 상기 계면활성제는 하기 화학식 2과 화학식 3로 표시되는 물질을 에탄올, 아세토니트릴, 톨루엔 등을 용매를 사용하여 반응온도는 30~120 °C, 바람직하기로는 60~90 °C에서 1~100 시간, 바람직하기로는 24~72시간 동안 반응시켜 제조된다. 이때 화학식 2로 표시되는 물질과 화학식 3으로 표시되는 물질의 반응 몰비는 1:1~5, 바람직하기로는 1:2~3이다.

<34> 【화학식 2】



<35> 상기 식에서 X는 할로겐 원자이고, r은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, n은 1~12의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

<36> 【화학식 3】



<37> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이다.

<38> 본원 발명에서는 상기 제미니형 계면활성제를 구조유도체(structure-directing agent)로 사용하여 메조포러스 물질을 제조하는 방법을 제공한다.

<39> 상기 메조포러스 물질을 제조하는 방법은 바람직하게는 다음의 단계를 통하여 이루어진다:

<40> (A) 하기 화학식 1로 표현되는 제미니형 계면활성제의 수용액을 전구체와 혼합하는 단계;

<41> (B) 상기 (A) 단계의 혼합물을 산 또는 염기를 이용하여 pH를 조절하는 단계;

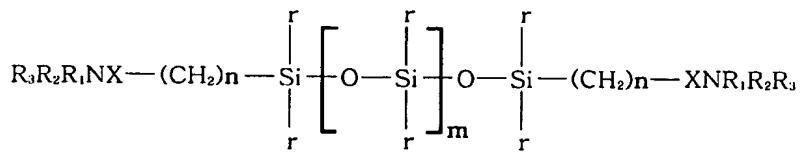
<42> (C) 상기 (B) 단계의 혼합물을 수열반응시키는 단계;

<43> (D) 상기 (C) 단계에서 얻어진 물질을 여과, 세척 및 건조시키는 단계; 및

<44> (E) 상기 (D) 단계에서 얻어진 물질을 소성(calcination)시키는 단계.

<45> [화학식 1]

<46>



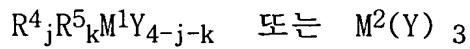
<47> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X 는 할로겐 원자이고, r 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시이며, n 은 1~12의 정수이고, m 은 0~10의 정수이다.

<48> 이하에서 각 단계를 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<49> (A) 단계에서, 제미니형 계면활성제 수용액은 염기성 또는 산성으로 제조될 수 있다. 염기성 수용액은 제미니형 계면활성제 0.1~5.0 중량%, 바람직하기로는 0.5~3.0 중량%와, 강염기, 예를 들어 수산화나트륨 0.5~2.0 중량%, 바람직하기로는 0.7~1.0 중량%가 포함되어 제조된다. 산성 수용액은 제미니형 계면활성제 0.1~5.0 중량%, 바람직하기로는 0.5~3.0 중량%와, 강산, 예를 들어 염산 또는 황산 0.5~10 중량%, 바람직하기로는 1.0~5.0 중량%가 포함되어 제조된다.

<50> 상기 (A)단계에서 전구체로는 하기 화학식 4로 표시되는 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

<51> 【화학식 4】



<52> 상기식에서 R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기이며, Y 는 탄소수 1~5의 알콕시이고, M^1 은 Si 또는 Ti 원자이고, M^2 은 Al 원자이며, $j+k$ 는 0보다 크거나 같고 3보다 작거나 같은 정수이다.

<53> 전구체는 교반 장치를 이용하여 계면활성제 수용액을 상온에서 격렬히 교반하면서 천천히 첨가되는 것이 좋다. 본 발명에서 대표적으로 사용된 전구체는 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethylorthosilicate: TEOS)이다. 이때 첨가되는 전구체의 양은 제미니형 계면활성제 1몰을 기준으로 하여 1 내지 100 몰이 되게 하는 것이 적당하고, 바람직 하기로는 10 내지 50 몰이 적당하다. 전구체를 계면활성제 수용액에 첨가한 후에 반응 혼합물을 상온에서 1 내지 2시간 동안 교반시키는 것이 좋다.

<54> (B)단계에서는, 상기 (A)단계에서 제조된 수용액의 pH를 산 또는 염기를 이용하여 9 내지 13, 바람직하기로는 11 내지 12로 조절한다.

<55> (C)단계에서는 수열반응을 통하여 10nm 이하의 기공이 분포된 메조포러스 물질을 제조한다. 이때, 수열반응 온도는 60~150°C가 적당하며, 반응 시간은 1시간 내지 144 시간, 바람직하게는 12시간 내지 48 시간이 적당하다.

<56> (D) 단계에서는, 제조된 침전물을 여과 장치를 통하여 여과한 후 증류수를 사용하여 2 내지 5 차례 세척하고 50~200°C에서 3 내지 30 시간 동안 건조시키는 것이 바람직하다.

<57> (E) 단계에서, 소성조건으로는 공기 또는 질소 분위기 하에서 400 내지 600 °C로 0.5~30 시간 소성 처리하는 것이 바람직하다.

<58> 상기와 같은 본 발명의 방법을 통하여 10 nm이하의 기공이 규칙적으로 분포된 메조포리스(mesoporous) 물질의 분말을 제조할 수 있다.

<59> 상기 방법 이외에도 본 발명의 목적을 해하지 않는 범위에서 종래에 주지된 방법에 의해 메조포리스 물질을 제조하는 것이 가능하다. 예를 들어, 앤리솔(anisole), 크실렌(xylene)등의 방향족계 탄화수소, 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 아세톤(acetone)등의 케톤계 용매, 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필에테르(isopropyl ether)등의 에테르계 용매, 에탄올(ethanol), 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol), 부탄올(butanol)등의 알코올류, 또는 이들의 혼합물 등의 용매에 제미니형 전구체를 용해시키고, 여기에 전구체 수용액을 혼합한 후, 이를 코팅하고 건조시켜 메조포리스 박막을 형성하는 것도 가능하다.

<60> 다음으로 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명은 제한하고자 하는 것은 아니다.

<61> 실시예 1 : 계면활성제 합성

<62> $(C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}Cl_2, n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22)$

<63> 100 ml의 아세토니트릴과 10.0 g의 비스(클로로메틸)테트라메틸디실록산 (A)을 혼합하여 용액을 제조한 후 21.4 g의 테트라데실디메틸아민 (n = 14, B)을 이 용액에 첨가하였다. 반응물내의 A와 B의 몰비는 1 : 2.05로 하였다. 얻어진 용액을 환류(reflex) 조건 하에서 82°C로 24시간 동안 가열하였다. 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 용매인 아세토니트릴을 제거하고 고체형태의 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물에 2 ml의 클로로포름을 첨가하여 용해시킨 후 500 ml의 에틸아세테이트를 첨가한 다음 0 °C에서 12 시간 방치하여 재결정하였다. 재결정된 물질을 여과하고 에틸아세테이트로 세 차례 세척한 후 재결정 및 여과, 세척 과정을 두 번 더 반복하였다. 얻어진 물질은 진공 오븐을 이용하여 50°C에서 12 시간 동안 건조시켜 용매를 완전히 제거하여 $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2C_{14}H_{29}Cl_2$ 를 제조하였다.

<64> 다음으로, 알킬 사슬 길이가 다른 알킬디메틸아민($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2, n = 6, 8, 10, 12, 16, 18, 22$)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 n의 크기가 6, 8, 10, 12, 16, 18, 22로 조절된 제미니형 계면활성제를 제조하였다.

<65> 실시예 2 : 분말상 메조포러스 물질의 제조(1)

<66> 상기 실시예 1에서 제조된 제미니형 계면활성제 중 알킬 사슬의 길이가 14인 $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2C_{14}H_{29}Cl_2$ 0.84 g과 수산화나트륨 1.21 g을

이차 증류수 158 g에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 자력 교반 장치를 이용하여 강력하게 저어 주면서 TEOS 12 g을 첨가하였다. 이때 반응 혼합물 내의 반응물들의 몰비는 계면활성제 0.4 : TEOS 1 : NaOH 0.5 : H₂O 150 였다. 얻어진 혼합물의 pH는 9~13의 범위 내였으므로 특별히 pH를 조절하는 과정을 거치지 않았다. 상기 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 후 100 °C 오븐에서 24 시간 동안 반응시켰다. 이후 침전물을 여과하고 이차 증류수로 깨끗하게 세척하여 100 °C에서 건조시켰다. 건조된 시료 내에 들어 있는 계면활성제를 제거하기 위해 공기 중에서 550 °C로 10시간 동안 소성 처리하였다.

<67> 도 1은 제조된 메조포러스 물질에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다. 도 1에서 A는 소성 처리 전, B는 소성 처리 후의 스펙트럼을 나타낸다. 도 1에서 보면 소성 처리 전후에 따라 약 10% 정도의 구조의 수축만이 있을 뿐 소성 처리 전후에 관계없이 X-선 회절 형태는 2차원 육방 배열로 표시될 수 있는 (100) 및 (110), (200), (210)의 피크를 낮은 각도 영역에서 보여 준다. 이와 같이 본 발명의 제조 방법으로 제조한 나노포러스 실리카 물질의 경우 매우 뛰어난 구조적 균일성을 가짐을 도 1의 X-선 회절 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

<68> 도 2는 소성 처리한 시료에 대하여 액체 질소 온도에서 얻은 질소 흡착-탈착 등온선이다. 도 2로부터 구한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 1 g당 840 m²/g이었다. 일반적으로 본 발명에 의해 제조된 메조포러스 실리카 물질들의 BET 표면적은 제조 방법에 따라 약간씩의 차이는 있지만 800~1000 m²/g의 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 도 2와 같은 질소의 흡착-탈착 등온선은 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 정의에 의하면 형태의 등온선으로써 메조포러스 물질의 특징적인 것이다. 도

2에서 보면 p/p_0 가 0.2 근처에서 질소의 흡착량의 갑작스러운 증가를 보여 주고 있다. 도 2의 흡착 등온선으로부터 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 구한 기공크기 분포곡선이 도 3이다. 도 3에서 보면 기공 크기가 2.00 nm에 밀집되어 있는 피크형태(중간 높이에서 선폭이 0.5 nm 이하)를 보여 준다.

<69> 도 4는 제조된 물질에 대한 TEM(Transmission Electron Microscopy) 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 제조된 물질의 기공이 규칙적으로 배열된 메조포러스 물질임을 보여준다.

<70> 실시예 3 : 분말상 메조포러스 물질의 제조(2)

<71> 상기 실시예 1에서 제조된 제미니형 계면활성제 중 알킬 사슬의 길이가 14인 $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_{20}Si(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2C_{14}H_{29}Cl_2$ 0.91 g과 수산화나트륨 2.02 g을 이차 증류수 264 g에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 자력 교반 장치를 이용하여 강력하게 저어 주면서 TEOS 20 g을 첨가하였다. 반응 혼합물 내의 반응물들의 몰비는 계면활성제 0.12 : TEOS 1 : NaOH 0.5 : H_2O 150였다. 얻어진 혼합물의 pH는 9~13의 범위 내였으므로 특별히 pH를 조절하는 과정을 거치지 않았다. 상기 혼합물을 상온에서 1 시간 동안 교반한 후 100 °C 오븐에서 24 시간 동안 반응시켰다. 이후 침전물을 여과하고 이차 증류수로 깨끗하게 세척하여 100 °C에서 건조시켰다. 건조된 시료 내에 들어 있는 계면활성제를 제거하기 위해 공기 중에서 550 °C로 10시간 동안 소성 처리하였다.

<72> 한편 비교를 위해 수열반응 직후의 시료 1.0 g을 100 g의 에탄올과 5 g의 35% HCl이 혼합된 용액으로 두차례 세척하여 계면활성제를 완전히 제거한 후에 공기 중에서 550°C로 10시간 동안 소성 처리하였다.

<73> 도 5는 제조된 메조포러스 물질에 대한 X-선 회절 스펙트럼다. 도 5에서 A는 소성 처리 전의 스펙트럼, B는 제조된 시료를 그대로 550°C에서 소성 처리하여 계면활성제를 제거한 경우의 스펙트럼, C는 제조된 시료를 염산과 에탄올의 혼합물을 사용한 용매 추출법으로 계면활성제를 미리 제거하고 이후에 550°C에서 열처리한 경우의 스펙트럼이다. 도 5의 X-선 회절 분석 스펙트럼 B 및 C로부터 얻은 격자상수 값은 각각 4.04 nm와 4.09 nm로 매우 유사하였다.

<74> 한편 도 6은 그대로 소성처리한 시료와 용매추출법으로 세척하여 계면활성제를 제거한 시료의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 도 6으로부터 BET 표면적과 기공크기를 구하였다. 그대로 소성처리한 시료의 경우 BET 표면적은 1g 당 827 m²이었고, 기공크기는 2.13 nm이었으며, 세척한 후 소성한 시료의 경우 BET 표면적은 1g 당 853 m²이었고, 기공 크기는 2.37 nm이었다. 도 7은 도 6로부터 BJH 방법으로 얻은 기공크기 분포도면이다. 이를 보면 계면활성제를 제거하지 않은 경우와 제거한 경우, 기공크기가 2.13 nm와 2.37 nm로 차이가 있음을 알 수 있다. 격자상수와 기공 크기의 차이는 메조포러스 물질의 벽 두께를 의미하는데, 상기 두 경우 각기 1.91 nm 및 1.72 nm의 벽 두께를 가지며, 따라서 계면활성제를 제거하는 방법에 따라 메조포러스 물질의 벽 두께에 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 계면활성제가 존재하는 상태에서 소성 처리하게 되면 계면활성제 내에 존재하던 실록산 부분이 그대로 메조포러스 물질의 벽 표면에 침적되어 용

매 추출법으로 제거한 상태에 비하여 벽이 두꺼워지는 것이며, 이것이 본 발명에서 제조한 실록산 부분을 포함하는 제미니형 계면활성제가 갖는 장점이 될 수 있다.

<75> 실시예 4 : 분말상 메조포러스 물질의 제조(3)

<76> 상기 실시예 1에서 제조된 제미니형 계면활성제 중 알킬 사슬의 길이가 다른 계면활성제를 사용하여 메조포러스 물질을 합성하였다. 알킬 사슬의 길이가 각각 12, 14, 16인 제미니형 계면활성제를 각각 0.78 g, 0.84 g, 0.90 g씩 이차 증류수 158 g에 용해시킨 후 수산화나트륨 1.21 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 자력 교반 장치를 이용하여 강력하게 저어 주면서 TEOS 12 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물의 pH는 9 ~ 13의 범위 내였으므로 특별히 pH를 조절하는 과정을 거치지 않았다. 반응 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반 한 후 100°C 오븐에서 24시간 동안 반응시켰다. 이후 침전물을 여과하고 이차 증류수로 깨끗하게 세척하여 100°C에서 건조시켜 메조포러스 물질을 제조하였다.

<77> 도 8은 제조된 메조포러스 물질들의 X선 회절 스펙트럼이다. 도 8의 모든 물질은 (100) 및 (110), (200), (210)의 피크를 낮은 각도 영역에서 보여 주는데 이는 구조적 균일성이 뛰어나며 기공이 2차원 육방 배열을 하고 있음을 의미한다. 각각의 X-선 회절 형태로부터 얻은 격자 상수 값은 3.52 nm, 4.35 nm 및 4.96 nm이며, 알킬 사슬의 탄소 수에 비례하여 증가하였음을 알 수 있다. 도 9는 도 7의 X-선 회절 형태로부터 구한 격자상수 a의 값을 제미니형 계면활성제의 긴 사슬에 있는 탄소수 n에 대응시킨 스펙트럼이다. 계면활성제의 알킬 사슬의 길이가 길어질수

록 제조된 메조포러스 물질의 격자 상수값이 3.5 nm에서 5.0 nm로 선형으로 증가함을 알 수 있다. 이것은, 본 발명에 의한 계면활성제 구조를 변화시킴으로써 제조된 실리카 물질의 기공 크기를 조절할 수 있다는 것을 의미한다. 이로써 본 발명에 의해 제공되는 제미니형 계면활성제는 제조되는 메조포러스 물질의 구조적 균일성이 뛰어날 뿐만 아니라 그 기공크기도 쉽게 조절될 수 있는 새로운 형태의 구조 유도체임을 알 수 있다.

<78> 실시예 5 : 박막형 메조포러스 물질의 제조

<79> 박막을 제조하기 위해 용매로서 1-프로판올과 2-부탄올을 1:1 질량비로 혼합해서 사용하였다. 용액 (a)는 상기 실시예 1에서 제조된 제미니형 계면활성제($n=12, 14, 16, 18$) 3 g을 6 g의 혼합용매에 용해시켜 제조하였다. 용액 (b)는 TEOS 6 g과 1 M HCl 수용액 2.2 g의 및 상기 혼합용매 12.8 g을 혼합한 후 환류 조건에서 1 시간 동안 가열하여 제조하였다. 용액 (b)를 상온으로 냉각시킨 후 용액 (a)와 혼합한 다음 1 시간 동안 교반하여 얻어진 용액을 3000 rpm으로 회전하는 실리콘 웨이퍼 위에 분사시킨 후 상온에서 24시간 동안 건조하여 메조포러스 박막 물질을 얻었다.

<80> 도 10은 이 박막의 X-선 회절 스펙트럼을 나타낸다. 도 10은 실시예 5에서 제조된 박막의 메조포러스 기공이 표면에 평행하게 배열된 구조를 갖는다는 것을 보여 준다. 도 10의 결과는 본 발명에서 제조된 제미니형 계면활성제가 실시예 2, 3, 4에서와 같이 분밀상의 메조포러스 물질에 대한 구조 유도체로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 박막형 재료의 기공 구조 유도체로도 사용될 수 있음을 보여 준다.

【발명의 효과】

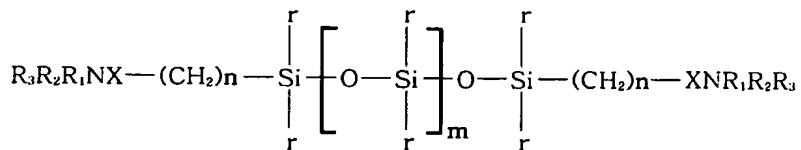
<81> 본 발명에 의해 크기가 10nm 이하인 기공이 규칙적으로 배열된 메조포러스 물질을 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 제미니형 계면활성제.

[화학식 1]

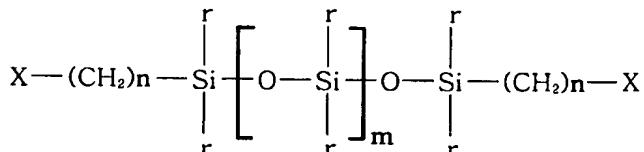


상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X 는 할로겐 원자이고, r 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시이며, n 은 1~12의 정수이고, m 은 0~10의 정수이다.

【청구항 2】

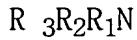
하기 화학식 2로 표시되는 물질 및 하기 화학식 3로 표시되는 물질을 물비 1:1~5로 혼합한 후, 용매로서 에탄올, 아세토니트릴 또는 툴루엔을 사용하여 반응온도 30~120°C에서 1~100시간 반응시켜 상기 제1항의 제미니형 계면활성제를 제조하는 방법.

[화학식 2]



상기 식에서 X는 할로겐 원자이고, r은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, n은 1~12의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

【화학식 3】



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5 ~ 40의 알킬기이다.

【청구항 3】

상기 제 1항의 제미니형 계면활성제를 구조유도체(structure-directing agent)로 사용하여 메조포러스 물질을 제조하는 방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 메조포러스 물질이 다음의 단계를 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 방법:

- (A) 상기 제미니형 계면활성제의 수용액을 전구체와 혼합하는 단계;
- (B) 상기 (A) 단계의 혼합물을 산 또는 염기를 이용하여 pH를 조절하는 단계;
- (C) 상기 (B) 단계의 혼합물을 수열반응시키는 단계;
- (D) 상기 (C) 단계에서 얻어진 물질을 여과, 세척 및 건조시키는 단계; 및
- (E) 상기 (D) 단계에서 얻어진 물질을 소성(calcination)시키는 단계.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 (A) 단계의 수용액은 상기 제미니형 계면활성제가 0.1 ~ 5.0 중량%, 강염기가 0.5 ~ 2.0 중량% 포함되어 제조된 염기성 수용액이거나, 상기 제미니형 계면활성제가 0.1 ~ 5.0 중량%, 강산이 0.5 ~ 10 중량% 포함되어 제조된 산성 수용액인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제 4항에 있어서, 상기 (A)단계에서, 상기 전구체가 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법.

[화학식 4]



상기 식에서 R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기이며, Y 는 탄소수 1~5의 알콕시이고, M^1 은 Si 또는 Ti 원자이고, M^2 은 Al 원자이며, $j+k$ 는 0보다 크거나 같고 3보다 작거나 같은 정수이다.

【청구항 7】

제 6항에 있어서, 상기 전구체는 제미니형 계면활성제 1몰을 기준으로 하여 1 내지 100 몰이 되도록 혼합되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 4항에 있어서, 상기 (C)단계에서, 상기 수열반응이 60~150°C에서 1시간 내지 144시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제 4항에 있어서, 상기 (D)단계에서 제조된 침전물이 여과 장치를 통하여 여과된 후 종류수를 사용하여 2 내지 5 차례 세척되고, 50~200°C에서 3 내지 30 시간 동안 건조되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

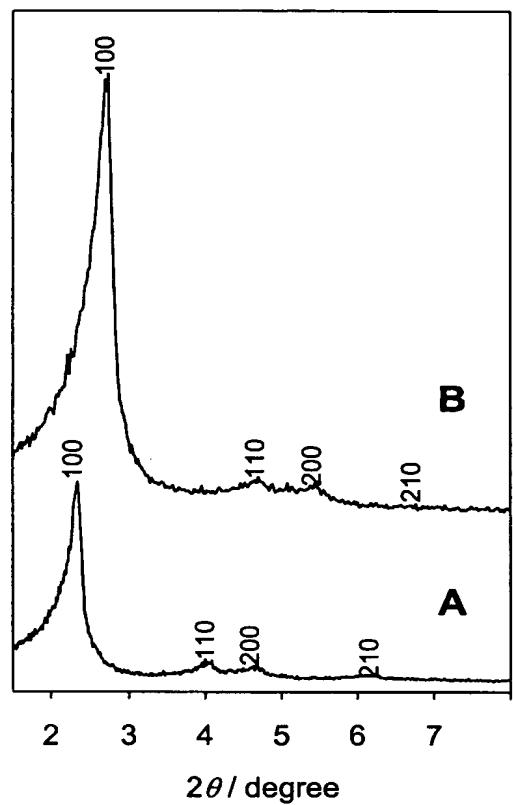
제 4항에 있어서, 상기 (E)단계에서 소성이 공기 또는 질소 분위기 하에서 400 내지 600°C 온도로 0.5~30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

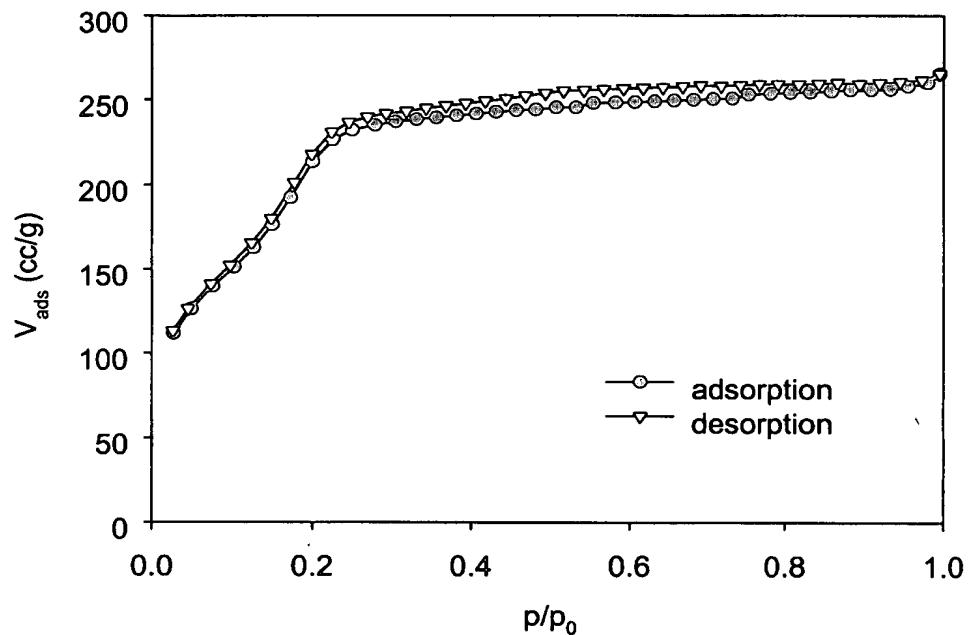
제 3항에 있어서, 방향족계 탄화수소 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 알코올류, 또는 이들의 혼합물에 제미니형 전구체를 용해시키고, 여기에 전구체 수용액을 혼합한 후, 이를 코팅하고 건조시켜 박막의 형태로 메조포러스 물질을 형성하는 방법.

【도면】

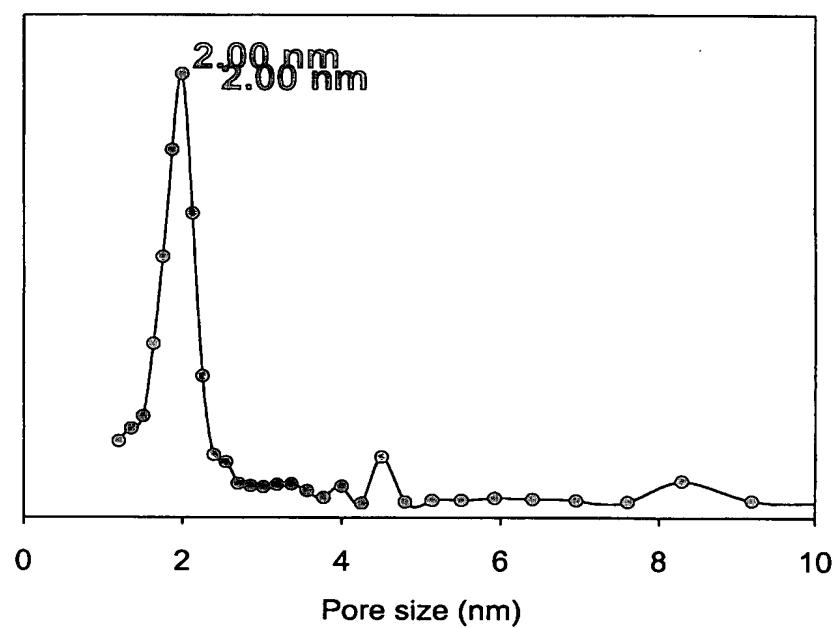
【도 1】



【도 2】



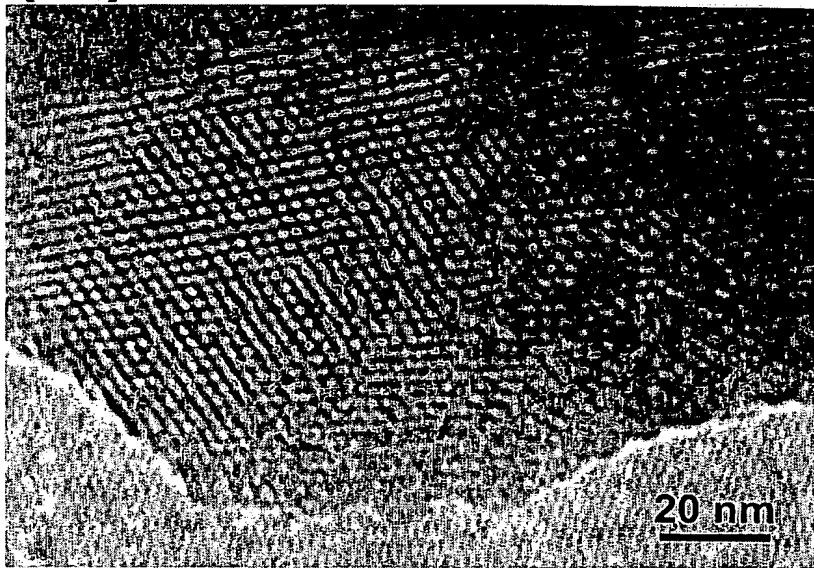
【도 3】



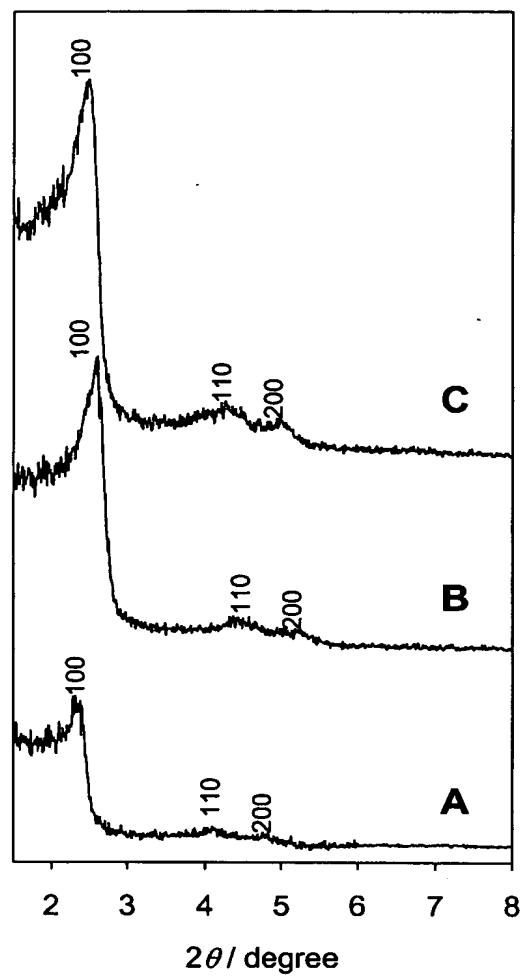
1020020051065

출력 일자: 2003/8/21

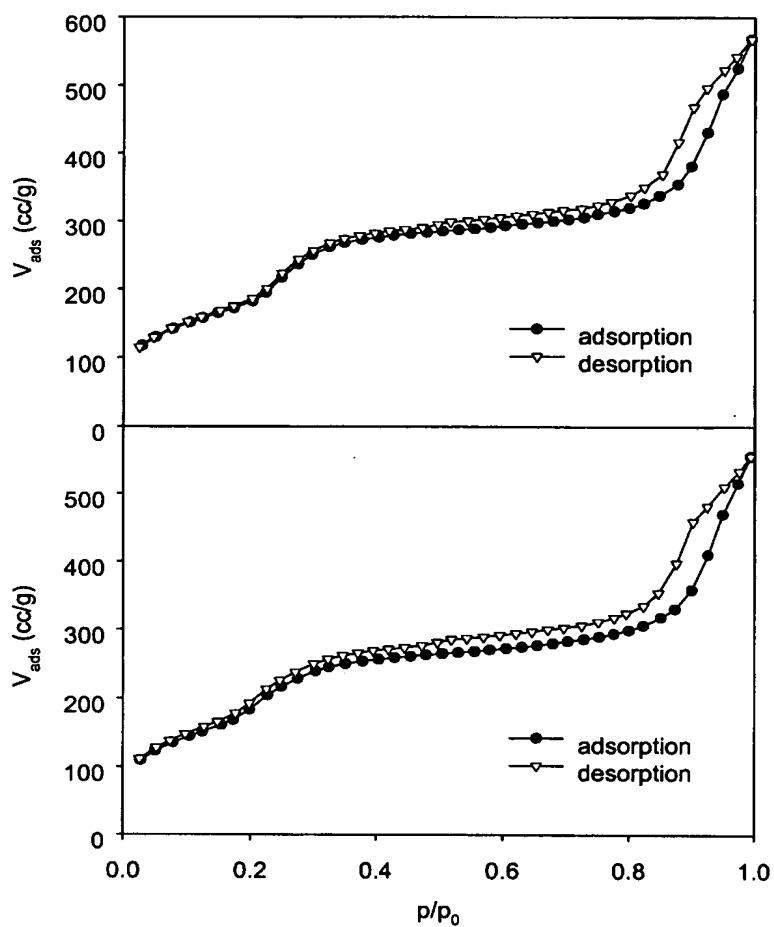
【도 4】



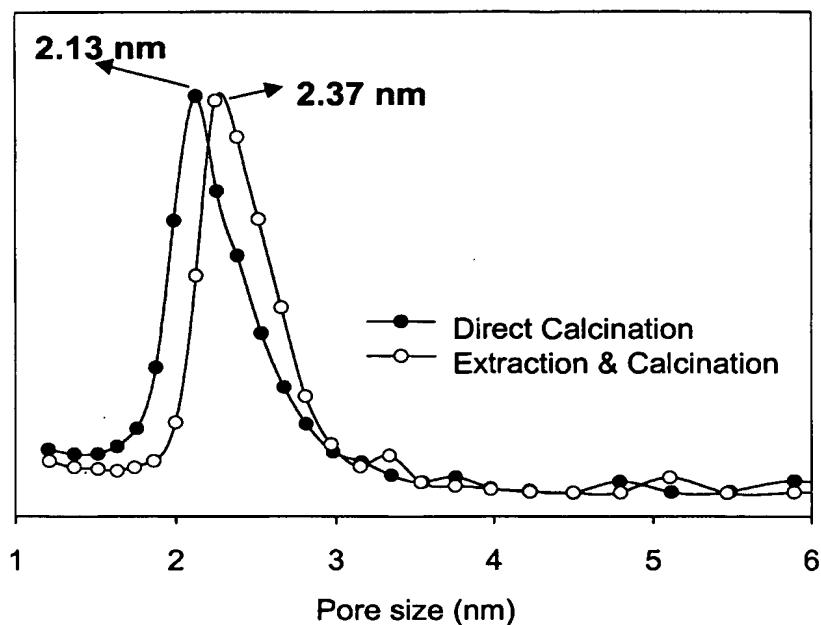
【도 5】



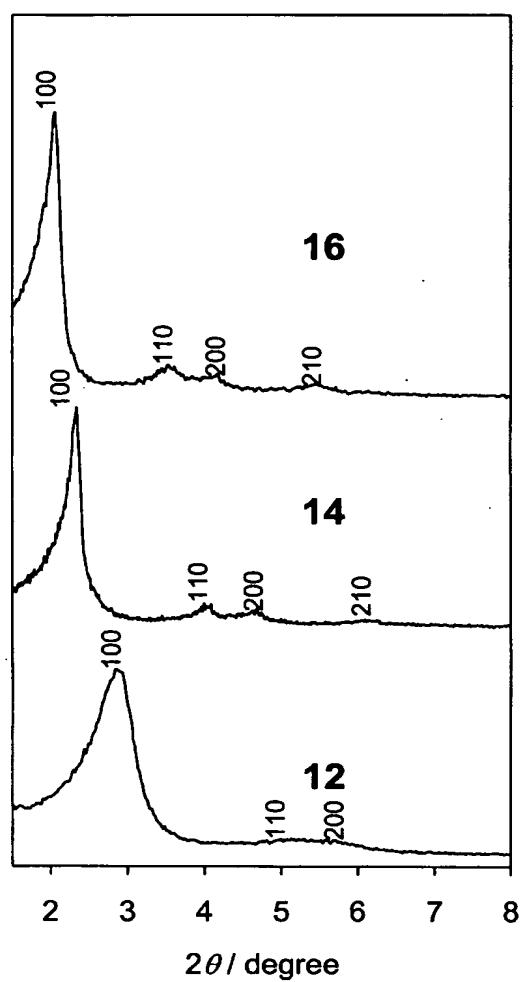
【도 6】



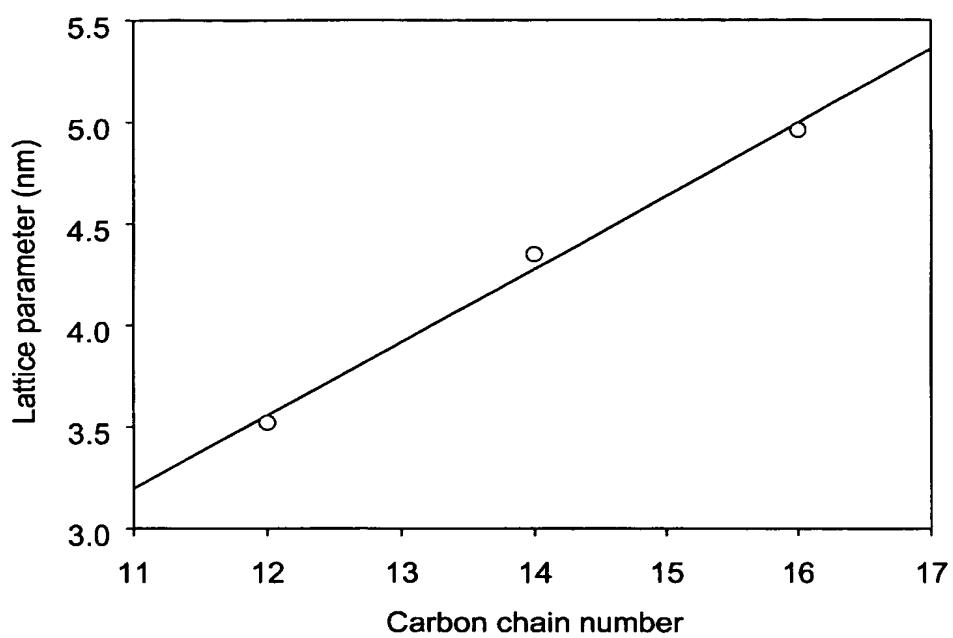
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

